

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81100321.9

(51) Int. Cl.³: C 09 C 1/62

(22) Anmeldetag: 17.01.81

(30) Priorität: 31.01.80 DE 3003352

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.81 Patentblatt 81/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Ostertag, Werner, Dr.
Oberer-Bergel-Weg 2
D-6718 Gruenstadt(DE)

(72) Erfinder: Bittler, Knut, Dr.
Am Egelsee 14
D-6720 Speyer(DE)

(72) Erfinder: Bock, Gustav, Dr.
Waldstrasse 16
D-6730 Neustadt(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von metallisch glänzenden Metallpigmenten.

(57) Zur Herstellung von metallisch glänzenden Farbpigmenten, die aus einem metallischen Kern, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit Oxiden des Eisens belegt ist, oxidiert man Eisententacarbonyl mit Sauerstoff in einer Wirbelschicht aus den metallischen Kernen bei Temperaturen oberhalb 100°C. Die Menge des dampfförmig in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls soll, bezogen auf die insgesamt in der gleichen Zeiteinheit in die Wirbelschicht eingeführten Gase 5 Vol. % nicht übersteigen.

EP 0 033 457 A2

Verfahren zur Herstellung von metallisch glänzenden
Metallpigmenten

5 Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von metallisch glänzenden Farbpigmenten.

Metalleffekte sind bei Lackierungen, aber auch bei Kunst-
stoffeinfärbungen und Farbdispersionen zunehmend von
Interesse.

10

Bei der Herstellung von Metallic-Lackierungen wird in
der Technik so verfahren, daß in den Lack sowohl Metall-
pigmente als auch transparentes Farbpigment eindisper-
giert werden. Als Metallpigment wird überwiegend plätt-
15 chenförmiges Aluminium und als transparentes Farbpig-
ment wird wegen seiner Temperatur- und UV-Beständigkeit
meist Eisenoxid eingesetzt.

20 Um die aus der Kombination von transparentem Oxid und Me-
tallpigment resultierenden optischen Effekte mit einem
einzigen Pigment zu erzielen, was Vorteile bei der Her-
stellung von pigmentiertem Lack bietet, - da nur ein
Pigment dispergiert werden muß, - war in der Vergangenheit
versucht worden, aus wässriger Lösung Eisenoxid auf Alumi-
25 niumpigment direkt aufzufällen (J5 4081-337). Man erhält
dabei ein goldfarbenes Pigment mit metallischem Glanz.

Der Nachteil des Verfahrens ist jedoch, daß Aluminium-
pigment sehr leicht in wässrigem Medium reagiert, so daß es
30 außerordentlich schwierig ist, Pigmente mit reproduzierba-
ren Eigenschaften zu erhalten. Das Verfahren hat den
weiteren Nachteil, daß nur in einem begrenzten pH-Bereich
und in Gegenwart teurer komplexbildender Zusätze gearbei-
tet werden kann. Außerdem muß mit äußerst verdünnten
35 Lösungen (von vorzugsweise 0,0001 bis 0,02 mol Eisen-
Ki/BL

- salz/1) vorgegangen werden, was die technische Herstellung des Pigments zumindest stark beeinträchtigt. Zu der komplizierten Beschichtungsprozedur kommen schließlich weitere, langwierige Arbeitsgänge, wie Filtrieren, Waschen und
- 5 Trocknen des beschichteten Pigmentes.

- Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von metallisch glänzenden Farbpigmenten, bestehend aus einem metallischen Kern, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit Oxiden des Eisens belegt ist, bereitzustellen, bei dem es gelingt, Pigmente mit reproduzierbaren
- 10 Eigenschaften zu erhalten, und das ohne Schwierigkeiten in größerem Produktionsmaßstab durchführbar ist.

- 15 Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man Eisenpentacarbonyl in einer Wirbelschicht aus den metallischen Kernen mit Sauerstoff und Kohlendioxid bei Temperaturen von oberhalb 100°C zu Eisenoxid oxidiert, mit der Maßgabe, daß die Menge des dampfför-
- 20 mig in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls, bezogen auf die insgesamt in der gleichen Zeiteinheit in die Wirbelschicht eingeführten Gase 5 Vol-% nicht übersteigt.

- 25 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in einem Wirbelreaktor die metallischen Kerne vorgelegt und auf die jeweils gewünschte Reaktionstemperatur vorgeheizt. Diese soll mindestens 100°C betragen, um eine rasche Umsetzung des Eisencarbonyls zu Eisenoxiden, insbesondere Fe_2O_3 zu gewährleisten. Für die Ausbildung
- 30 möglichst gleichmäßiger Fe_2O_3 -Beläge ist es zweckmäßig, die Reaktionstemperatur nicht allzu hoch zu halten, d.h. nicht über 400°C ansteigen zu lassen. Im allgemeinen arbeitet man in einem Temperaturbereich von 150 bis 300°C.
- 35 Sollte die Reaktionswärme der Eisencarbonyloxidation nicht

- ausreichen, um die gewünschte Temperatur im Wirbelreaktor aufrecht zu erhalten, so ist es ohne weiteres möglich, die benötigte Wärme von außen zuzuführen, beispielsweise durch im Reaktor zugeordnete Heizschlägen oder durch IR-Strahler.
- 5 Als metallische Kerne werden pulverförmige Metallteilchen möglichst gleichförmiger Größenverteilung eingesetzt. Als Korngrößen kommen Teilchen mit Größen von 1 bis 200 μ in Betracht. Die einzusetzenden Teilchen sind zweckmäßig plättchenförmig, da hiermit hinsichtlich Metall-Effekten
- 10 ten die günstigsten Ergebnisse erzielt werden. Als Material für die metallischen Kerne kommen im Prinzip alle Metalle in Betracht, die in der oben erwähnten Form noch metallisch glänzend hergestellt werden können. Insbesondere kommen Teilchen aus Kupfer und seinen Legierungen wie
- 15 Messing oder Bronzen, d.h. Legierungen des Kupfers mit Zink und/oder Zinn, vor allem aber Aluminium und seine Legierungen, z.B. Aluminiumbronze in Betracht.
- Nach Aufheizung der im Wirbelreaktor vorgelegten metallischen Kerne auf die gewünschte Temperatur werden diese
- 20 mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, Argon oder einem anderen gegenüber den Reaktionskomponenten inerten Gas verwirbelt und dann das Eisenpentacarbonyl dampfförmig in den Reaktor eingeführt. Der zur Oxidation erforderliche
- 25 Sauerstoff wird zweckmäßig dem Wirbelgas zugemischt. Der Carbonyldampf kann mit einem Inertgas verdünnt sein; wesentlich ist es, daß die Menge des in den Wirbelreaktor eingetragenen Carbonyldampfes (gerechnet bei Normalbedingungen, d.h. 20°C und 760 mm Hg), bezogen auf die in
- 30 der gleichen Zeiteinheit in die Wirbelschicht eingeführten Gase - Wirbelgas, Verbrennungsluft, Verdünnungsgase - 5 Vol-% nicht übersteigt.
- Zweckmäßig arbeitet man mit Eisenpentacarbonylkonzentrationen von 0,1 bis 2,5 Vol-%. Übersteigt die Carbo-
- 35

nylkonzentration 5 Vol-% wesentlich, so ist eine reproduzierbare Beschichtung, d.h. die Herstellung von Pigmenten mit reproduzierbaren Eigenschaften nicht mehr möglich.

5

In Abhängigkeit von der Dauer der erfindungsgemäßen Behandlung bzw. der Konzentration des Eisenpentacarbonyldampfes bzw. des Verhältnisses an eingeleitetem Eisenpentacarbonyldampf zu vorgelegten Metallkernen gelingt es, Pigmente zu erhalten, deren Farbton von hellgoldgelb bis dunkelvioletts gezieht und reproduzierbar eingestellt werden kann. Selbstverständlich hängt der Farbton auch von der Partikelgröße bzw. der Oberfläche der vorgelegten Metallkerne ab. Im allgemeinen enthalten die Pigmente von 0,5 bis zu etwa 15 Gew.-% Fe_2O_3 .

10

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente können ohne weitere Nachbehandlung direkt verwendet werden. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Farbton reproduzierbar ohne große Schwierigkeiten eingestellt werden kann und daß sie in Lacken ohne große Schwierigkeiten dispergierbar sind.

20

Beispiel 1

25

In einem Wirbelreaktor aus Glas, der mit einem Frittenboden aus Quarz ausgestattet ist (ID 60 mm), werden 150 g plättchenförmige Aluminiumkerne (mittlere Korngröße 50 μ Al) gegeben und mit einem Gasstrom zum Wirbeln gebracht. Das Aluminiumpigment weist eine Oberfläche von 2 m^2/g auf. Der zum Wirbeln benötigte Gasstrom (300 l/h) setzt sich aus 200 l/h Stickstoff und 100 l/h Luft zusammen. Die Temperatur im Wirbelbett wird durch Infrarotstrahler, die um das Wirbelbett herum angeordnet sind, auf 200°C angehoben.

30

35

- 5 "Anschließend wird Carbonyldampf mit Stickstoff über eine zweiflutige Düse, welche unmittelbar über der Fritte installiert ist, in das Wirbelbett eingedüst. Der Carbonyldampf wird in einem Verdampfer erzeugt und mit Hilfe eines Trägergases (100 l N₂/h) vom Verdampfer zur Düse gefördert. Dort wird der carbonylhaltige Gasstrom mit weiteren 100 l/h Stickstoff verdüst. Pro Stunde werden auf diese Weise insgesamt 58,2 g Eisenpentacarbonyl in den Reaktor eingebracht, entsprechend 1,3 Vol.% Fe(CO)₃, bezogen auf die Volumina der übrigen in den Reaktor eingeführten Gase. Nach einer Dauer von 1,5 h ist das ursprünglich silbergraue Aluminium-Pigment goldgelb geworden, nach einer weiteren Stunde ist es rotgold.
- 15 Das metallisch glänzende Pigment wird mit einem Alkyd-Melaminharz-Lack (DIN-Entwurf 53 238) angerieben und die Dispersion anschließend abgerakelt, wobei ein pigmentierter Lackfilm mit einem Metall-Effekt erhalten wird. Die goldfarbene Lackierung zeichnet sich durch Brillanz und Farbreinheit aus.
- 20

Beispiel 2

- 25 In der unter Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden eine Reihe von ähnlichen Beschichtungsversuchen durchgeführt. Hierbei wird die Art und die Korngröße des eingesetzten Metallpigments, die Menge des in den Reaktor geleiteten Wirbelgases, die Temperatur und die Dauer der Beschichtung variiert. Bei sämtlichen Versuchen werden stündlich 14 g Eisenpentacarbonyl mit 30 200 l/h Stickstoff als Trägergas in den Reaktor eingetragen.

- 35 In der nachstehenden Tabelle sind die Daten der Versuche zusammengefaßt.

Versuchs- nummer	eingesetztes Pigment	mittlere Korn- größe in μ	Wirbelgasmenge Luft in l/h	N_2 in l/L	Vol.-% $Fe(CO)_5$ bez.auf die übril- gen in den Reaktor eingeführten Gase
1	Aluminium (plättchenförmig)	25	100	200	0,32
2	"	25	100	200	0,32
3	"	30	120	200	0,31
4	"	30	150	200	0,29
5	"	35	150	200	0,29
6	Aluminium (plättchenförmig)	10	100	100	0,40
7	"	10	100	100	0,40
8	"	25	50	300	0,29
9	Kupfer (plätt- chenförmig)	60	100	200	0,32
10	Aluminium (plättchenförmig)	25	200	-	0,40
11	"	25	200	-	0,40
12	"	25	200	-	0,40

0033457

35
30
25
20
15
10
5

Tabelle (Fortsetzung)

Versuchs- nummer	Temperatur des Wirbel- betts in °C	Versuchsdauer in Stunden	Farbe des Produktes	Gew.-% Fe_2O_3 des Pigmentes
1	160	4	schwach gelb	1,1
2	180	4	hellgold	3,3
3	200	4	rötl. gold	6,4
4	220	4	rot-violett	12,0
5	250	4	violett	16,0
6	230	5	violett	15,7
7	230	3	rotgold	9,2
8	250	2	rötl. gold	6,1
9	220	1	rot	2,9
10	250	1	hellgold	3,0
11	250	3	rotgold	8,8
12	250	4	rot-violett	12,1

Aus den Daten der Tabelle geht hervor, daß das Al-pigment mit zunehmendem Fe_2O_3 -Gehalt über eine schwachgelbe, hellgoldene, rötlichgoldene, rote und schließlich violette Farbe annimmt. Die Pigmente zeigen alle metallischen Glanz. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben 1 bis 5 und 10 bis 12 läßt sich deutlich die ansteigende Belegung der Al-Oberflächen mit Eisenoxid erkennen und mit der Farbänderung korrelieren. Sämtliche Pigmente sind in Lacken sehr gut dispergierbar. Die durch Abrakeln der Dispersionen hergestellten pigmentierten farbigen Lackfilme weisen sehr deutliche Metallic-Effekte auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von metallisch glänzenden Farbpigmenten, die aus einem metallischen Kern, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit Oxiden des Eisens belegt ist, bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisenpentacarbonyl in einer Wirbelschicht aus den metallischen Kernen mit Sauerstoff bei Temperaturen von oberhalb 100°C zu Eisenoxid oxidisiert, mit der Maßgabe, daß die Menge des dampfförmig in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls, bezogen auf die insgesamt in der gleichen Zeiteinheit in die Wirbelschicht eingeführten Gase 5 Vol.% nicht übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen unterhalb von 400°C oxidiert.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von 150 bis 300°C oxidiert.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallkerne solche aus Kupfer oder Aluminium oder deren Legierungen einsetzt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkerne eine Teilchengröße von 1 bis 100μ haben.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallkerne eine plättchenförmige Struktur haben.

5

10

15

20

25

30

35

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81100321.9

51 Int. Cl.³: C 09 C 1/62

22 Anmeldetag: 17.01.81

30 Priorität: 31.01.80 DE 3003352

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.81 Patentblatt 81/32

88 Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 26.08.81

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Ostertag, Werner, Dr.
Oberer-Bergel-Weg 2
D-6718 Gruenstadt(DE)

72 Erfinder: Bittler, Knut, Dr.
Am Egelsee 14
D-6720 Speyer(DE)

72 Erfinder: Bock, Gustav, Dr.
Waldstrasse 16
D-6730 Neustadt(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von metallisch glänzenden Metallpigmenten.

57 Zur Herstellung von metallisch glänzenden Farbpigmenten, die aus einem metallischen Kern, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit Oxiden des Eisens belegt ist, oxidiert man Eisententacarbonyl mit Sauerstoff in einer Wirbelschicht aus den metallischen Kernen bei Temperaturen oberhalb 100°C. Die Menge des dampfförmig in die Wirbelschicht eingeführten Eisenpentacarbonyls soll, bezogen auf die insgesamt in der gleichen Zeiteinheit in die Wirbelschicht eingeführten Gase 5 Vol.% nicht übersteigen.

EP 0 033 457 A3

0033457



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 0321

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>DE - C - 466 463</u> (I.G. FARBENINDUSTRIE)</p> <p>* Seite 1, Zeile 62 - Seite 2, Zeile 16; Seite 2, Zeilen 23-32, 38-50 *</p> <p>-----</p>	1	<p>C 09 C 1/62</p>
			<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)</p>
			<p>C 09 C 1/62 1/64 1/66 3/06</p>
			<p>KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
<p>Recherchenort</p> <p>Den Haag</p>	<p>Abschlußdatum der Recherche</p> <p>05-06-1981</p>	<p>Prüfer</p> <p>V. BELLINGEN</p>	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

